



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : H01M 10/28, 10/04, 2/12 H01M 4/24, 4/80	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/22936 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1992 (23.12.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00528 (22) Date de dépôt international: 12 juin 1992 (12.06.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/07491 13 juin 1991 (13.06.91) FR 92/03927 26 mars 1992 (26.03.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SORAPEC S.A. [FR/FR]; 192, rue Carnot, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : BRONOEL, Guy [FR/FR]; 13, rue Jean-de-la-Bruyère, F-78000 Versailles (FR). BUGNET, Bernard [FR/FR]; 40, rue des Cheminets, Prégny, F-01630 Saint-Genis-Pouilly (FR). BESSE, Serge [FR/FR]; 13, rue Gagnée, F-94200 Ivry-sur-Seine (FR). TASSIN, Noëlle [FR/FR]; 1, rue Beau-séjour, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).		(74) Mandataire: MOINAS, Michel; Cabinet Michel Moinas, 13, chemin du Levant, F-01210 Ferney-Voltaire (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), BG, CA, CH (brevet européen), CS, DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), RU, SE (brevet européen), US. Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
(54) Title: ALKALINE ACCUMULATOR WITH BIPOLAR ELECTRODES AND METHOD OF FABRICATION (54) Titre: ACCUMULATEUR ALCALIN A ELECTRODES BIPOLAIRES ET PROCEDES DE FABRICATION (57) Abstract <p>Setting the alkaline accumulator elements, particularly of the nickel-cadmium type or of the nickel-hydrides type, in series, is achieved by means of a bipolar collector, a metal strip of nickel or nickelled steel. The negative (10), positive (20) electrodes are obtained respectively by plating on each face of the strip (30) a bidimensional structure of foam or felt of nickel, and by filling them with active materials. The tridimensional structure provides both for the collection of charges and the retention of active materials.</p> (57) Abrégé <p>La mise en série des éléments de l'accumulateur alcalin, en particulier du type nickel-cadmium ou nickel-hydrures est assurée par un collecteur bipolaire, un feuillard (30) de nickel ou d'acier nickelé. Les électrodes, négatives (10), positives (20) respectivement, sont réalisées en plaquant sur chaque face du feuillard (30) une structure tridimensionnelle en mousse ou feutre de nickel, puis en remplissant celles-ci des matières actives. La structure tridimensionnelle assure à la fois la collecte des charges et la rétention des matières actives.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	CN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse			SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	KR	République de Corée	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LI	Liechtenstein	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LK	Sri Lanka	TC	Togo
DE	Allemagne	LU	Luxembourg	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MC	Monaco		
ES	Espagne	MG	Madagascar		

**ACCUMULATEUR ALCALIN A ELECTRODES
BIPOLAIRES ET PROCEDES DE FABRICATION**

5 La présente invention se rapporte à un accumulateur alcalin à électrodes bipolaires, notamment à un accumulateur nickel-cadmium ou nickel-hydrures, et à des procédés de fabrication d'un tel accumulateur.

10 La mise en série électrique de cellules électrochimiques pour constituer une batterie d'accumulateurs s'effectue généralement par raccordement de l'ensemble des têtes de plaques des électrodes d'une polarité à l'ensemble des têtes de plaques des électrodes de polarité opposée située dans l'élément contigu.

15 Ce raccordement peut être réalisé, soit extérieurement au boîtier de chaque élément, soit suivant un mode plus avantageux, qui minimise la longueur du raccordement, donc les pertes ohmiques, à travers la cloison séparant deux éléments contigus.

20 Il est remarquable d'observer que pour des cellules électrochimiques constituant des électrolyseurs ou des générateurs non conventionnels, comme les piles à combustible, dans le cas où les tensions de l'ensemble du système sont élevées (> 20 V), la mise en série des cellules est souvent réalisée par une collecte dite frontale, les
25 électrodes bipolaires formant la cloison séparatrice entre deux éléments. Cette disposition permet un drainage homogène des charges et évite de recourir à des connexions entre les électrodes.

30 Il serait intéressant d'appliquer ce principe bien connu de collecte par électrodes bipolaires au cas des batteries à électrolyte alcalin et notamment au cas des accumulateurs nickel-cadmium ou nickel-hydrures. Toutefois, pour ce type de générateur, les problèmes à résoudre dans le

cas d'une collecte bipolaire tiennent, d'une part au fait que les matières actives doivent, pour l'obtention d'un rendement faradique maximum, être incorporées dans un réseau conducteur tridimensionnel et, d'autre part, à la qualité de la liaison à réaliser entre les collecteurs tridimensionnels précités et la paroi conductrice bipolaire. Par ailleurs, l'obtention de caractéristiques massiques élevées impose que soient minimisées les masses des collecteurs tridimensionnels et du collecteur bipolaire. Enfin, pour l'obtention d'un coût de fabrication le plus bas possible, il conviendrait que l'électrode bipolaire puisse être fabriquée suivant un processus simple.

C'est précisément l'objet de l'invention que d'avoir apporté une solution aux contraintes posées ci-dessus, en prenant en compte des paramètres parfois contradictoires.

L'invention se rapporte donc d'abord à un accumulateur alcalin, notamment mais non exclusivement à un accumulateur nickel-cadmium ou nickel-hydrures, dans lequel la mise en série des éléments est assurée par un collecteur bipolaire sur chaque face duquel est plaquée une structure tridimensionnelle en mousse ou feutre de nickel assurant la collecte des charges et la rétention des matières actives qui la remplissent.

Par "mousse" ou "feutre" de nickel, on entend désigner dans la suite de l'exposé une structure présentant de nombreux espaces interstitiels, réalisée en nickel proprement dit ou dans un alliage riche en nickel. Une mousse présente une structure alvéolaire réticulée, tandis qu'un feutre est en enchevêtrement de fibres.

De préférence et afin de minimiser la masse de la cloison collectrice bipolaire, celle-ci est constituée d'une feuille ou d'un feillard mince, par exemple d'épaisseur comprise entre 20 et 200 microns avantageusement de 50

microns environ, en nickel ou en acier doux nickelé sur ses deux faces.

5 Du point de vue de la conduction électronique, l'épaisseur du collecteur bipolaire devrait être avantageusement la plus mince possible, pourvu qu'il assure une étanchéité correcte entre les électrolytes situés dans les éléments qu'il sépare. Dans la réalité, l'épaisseur choisie sera imposée par, d'une part, les contraintes liées à sa manutention et aux différentes opérations dont il sera l'objet dans le processus de fabrication de l'ensemble de l'électrode bipolaire et, d'autre part, par le coût excessif que peut avoir une membrane très mince.

15 Les collecteurs, qui doivent assurer outre le drainage des charges, la rétention des matières actives, ont des structures tridimensionnelles, feutres ou mousses de nickel. De la sorte, la masse de nickel constituant le réseau de ces mousses ou feutres peut être abaissée à des valeurs très faibles compte-tenu du mode de collecte frontale assurée par ce système bipolaire. A l'inverse, dans les montages conventionnels pour des électrodes notamment de grande dimension ($S > 1 \text{ dm}^2$), la masse surfacique des mousses ou feutres employées doit être supérieure à une valeur minimum de 400 g/m^2 et généralement de l'ordre de 500 g/m^2 pour que les chutes ohmiques dans la mousse ou le feutre deviennent négligeables.

25 Les figures 1 et 2, cette dernière étant décrite plus en détail par la suite, illustrent la différence entre le drainage traditionnel des charges et la collecte frontale. Dans le cas de la collecte traditionnelle, les charges développées dans toutes les zones de l'électrode doivent parvenir au point de connexion T sur la tête de plaque. Ainsi, les charges mises en jeu dans la zone E de l'électrode ont à parcourir une distance très importante (par exemple 20 cm). En revanche, dans le cas de la collecte frontale, tous les points de l'électrode voient leurs charges affectées des mêmes longueurs de parcours, qui sont de l'ordre de

l'épaisseur de l'électrode, soit généralement de 0,3 à 3 mm, typiquement 1 mm. De plus, la collecte étant répartie sur toute la surface de l'électrode, il n'y a pas d'accumulation des charges en partie haute. En ce qui concerne la conduction, la masse surfacique du collecteur électronique pourrait être abaissée sans inconvénient à une valeur de 0,2 g/m². En fait, là encore, ce sont les caractéristiques mécaniques demandées au collecteur mousse ou feutre qui imposent des valeurs plus élevées de sa masse. Une solution avantageuse, du point de vue de la réduction des masses, pourrait consister dans l'emploi de mousses dont l'armature interne serait constituée d'un polymère stable dans les conditions de fonctionnement de l'électrode (polypropylène, polyéthers...) revêtue superficiellement d'une mince couche de nickel. Cette solution ne s'est cependant pas avérée comme la plus judicieuse compte-tenu des difficultés à réaliser ensuite une bonne liaison électrique entre la mousse et la paroi bipolaire.

Dans ces conditions, il est retenu de préférence des mousses ou feutres de nickel ayant une masse surfacique comprise entre 20 et 300 g/m², avantageusement entre 50 et 250 g/m², et une épaisseur comprise entre 0,5 et 5 mm.

Le diamètre des pores est choisi en fonction du mode d'introduction de la matière active dans les alvéoles, de la viscosité de la matière active (dans le cas d'un empâtage mécanique) et de la conductivité intrinsèque de la masse active. Concernant ce dernier point, les alvéoles peuvent être avantageusement plus grandes pour la masse négative (dont la conductivité est meilleure que celle de la positive), que pour la masse positive. Dans la quasi totalité des cas, le diamètre moyen des pores dans le cas d'une mousse est compris entre 0,5 mm et 0,2 mm (mousses ppi 45 à ppi 100).

A priori, le recours à une structure qui à la fois collecte les charges et retient les matières actives ne s'imposerait pas si l'épaisseur des matières actives plaquées

sur le collecteur bipolaire était faible (quelques dixièmes de mm). Toutefois, on a constaté que dans ce cas les gains en masse par rapport au mode traditionnel de collecte seraient inexistantes si ce n'est négatif, la masse de paroi bipolaire étant du même ordre de grandeur ou supérieure à la masse des matières actives qui lui sont associées. On recommande donc, selon un mode d'exécution avantageux, la réalisation d'électrodes bipolaires dont la capacité surfacique effective est supérieure à 30 mAh/cm², par exemple de l'ordre de 40 mAh/cm². Pour des capacités surfaciques supérieures à 60 mAh/cm² en effet, on peut observer, lorsque la porosité des électrodes n'est pas très importante, une diminution du rendement faradique moyen sur les matières actives due à un gradient trop important du potentiel local pris dans l'électrolyte imbibant la porosité des électrodes.

Dans le cas d'une mousse, pour une capacité surfacique de l'ordre de 40 mAh/cm², l'épaisseur initiale de la mousse de nickel avant empâtage est de préférence comprise entre 2 et 2,5 mm.

Il convient d'observer ici que la réalisation de batteries constituées d'électrodes bipolaires, couples Ni-Cd ou Ni-hydrures par exemple, pose plusieurs problèmes qui pour certains sont relatifs à la cloison bipolaire ou à sa mise en oeuvre. La cloison bipolaire est conductrice électriquement, puisqu'elle porte les électrodes comme indiqué plus haut, mais elle assure aussi l'étanchéité entre deux éléments successifs.

Un premier problème est relatif aux différences de pression qui peuvent apparaître lors du fonctionnement entre des éléments différents, lorsque ceux-ci constituent une batterie dite étanche. Ces différences peuvent être dues entre autre à l'existence de gradients thermiques, inévitables entre des éléments proches des plaques d'extrémités fermant l'empilement d'une part, et ceux proches du coeur de l'empilement d'autre part. Ces différences peuvent également être dues à des capacités électriques

différentes pour des électrodes situées dans des éléments différents. Par ailleurs, si une surpression excessive vient à se produire dans un élément, il convient que par sécurité cette pression ne puisse dépasser un seuil préalablement défini. On peut dans ce cas imaginer que chaque élément
5 comporte une valve de sécurité. Toutefois, l'épaisseur d'un élément étant faible, par exemple entre 2,5 et 3,5 mm, la réalisation d'une valve de très petite dimension est difficile, donc onéreuse.

10 Un deuxième problème a trait aux marges des cloisons bipolaires, là où est fixée la structure isolante séparant un élément d'un autre. En effet, un des moyens envisageables pour assurer l'étanchéité entre les éléments
15 consiste à surmouler sur tout le périmètre de chaque cloison bipolaire une structure en polymère. Ce polymère devra être un isolant électrique et être stable dans les conditions d'emploi, c'est-à-dire dans la gamme de température et de sollicitations mécaniques à laquelle il peut être soumis et
20 en présence de l'électrolyte utilisé. L'étanchéité entre deux éléments implique bien sûr que soit assurée une bonne adhérence entre le polymère et la cloison conductrice, mais aussi que la liaison entre les structures polymères de deux éléments voisins soit étanche, cette liaison pouvant être
25 assurée par soudure, par exemple par fusion locale du polymère.

Il faut par ailleurs noter que la cloison conductrice est, pour des raisons évidentes d'allègement du générateur, généralement très mince, comme cela a été mentionné plus haut. Un des incidents qui peut survenir,
30 dommageable pour la batterie, résulte de ce que l'élévation de la pression interne dans un élément, associée à une élévation de température, peut provoquer par poussée sur le bord interne de la structure polymère son décollement par rapport à la cloison conductrice.

35 Ainsi, suivant un mode d'exécution particulier de l'invention, l'électrode bipolaire comporte une cloison

conductrice, qui est percée, sur une partie libre de matières actives, d'au moins un orifice permettant la mise en communication par l'environnement gazeux des éléments assemblés en série, cet orifice ne permettant pas le passage éventuel de l'électrolyte d'un élément dans l'autre.

Par "partie libre de matières actives", on entend désigner dans la suite de l'exposé, la partie de la cloison qui n'est pas recouverte par les électrodes et qui, évidemment, ne doit pas faire partie de la bordure ou des marges, c'est-à-dire de la zone qui sert à maintenir en place l'électrode bipolaire à l'intérieur de la batterie d'accumulateurs et qui va se trouver noyée dans la structure isolante. Typiquement, pour une batterie alcaline, la partie libre en question a une largeur comprise entre 5 et 30 mm, valeur qui est notamment fonction de la capacité de l'élément et du régime de charge. Ces deux facteurs définissent en effet le volume "mort" qui doit exister dans chaque élément pour que les pressions internes n'atteignent pas une valeur excessive.

En d'autres termes, il est ménagé un ou plusieurs petits orifices dans la cloison conductrice de façon à égaliser les pressions. Sa dimension doit être telle que pour un débit maximum de gaz produit en fin de charge dans un élément, il n'en résulte pas une variation de pression entre cet élément et ses plus proches. De préférence, le nombre d'orifices est compris entre un et quatre.

Dans la mesure où tous les éléments communiquent entre eux, une surpression éventuelle dans un élément ne conduit normalement pas à une pression excessive dans l'ensemble de l'empilement. Néanmoins, si la pression dans l'ensemble des éléments venait à dépasser une pression limite de consigne, on prévoira avantageusement une ou plusieurs valves de sécurité qui s'ouvriront pour relâcher la pression. Ces valves ne seront plus situées nécessairement sur les éléments eux-mêmes, mais de préférence sur les plaques d'extrémités.

Il convient cependant d'éviter le risque de shunter par l'électrolyte les éléments consécutifs, au travers des orifices de mise en communication des éléments. Il faut remarquer que, selon le principe même lors du fonctionnement des éléments étanches, il n'y a normalement pas d'électrolyte libre dans les volumes des éléments non remplis par les électrodes et le séparateur situé entre les électrodes ; l'électrolyte est confiné par capillarité dans les pores des électrodes et du séparateur. Toutefois, il est toujours possible qu'un film de mouillage subsiste sur toutes les surfaces. Aussi afin d'éviter la présence de ce film d'électrolyte à l'orifice de communication, le ou les orifices de communication sont avantageusement réalisés de la façon suivante.

On perce dans la cloison conductrice un trou d'un diamètre de l'ordre de quelques mm, par exemple 2 à 5 mm. Dans ce trou est ensuite entré en force pour être serti un cylindre, d'un diamètre très légèrement supérieur, par exemple en matière plastique inerte comme le polytétrafluoroéthylène, ou tout autre polymère stable et de préférence hydrophobe, d'épaisseur supérieure à celle de la cloison. Ce cylindre aura été préalablement percé en son centre, ou il est alors percé une fois en place, en son centre, d'un trou de petit diamètre, 0,1 à 0,5 mm par exemple, dans lequel passe un fil, avantageusement un fil d'acier. Le cylindre est ensuite écrasé sur ses deux faces en préservant sa partie centrale, cet écrasement pouvant être réalisé à chaud. Le cylindre serti dans la cloison étant en place, on retire le fil par traction, ce qui libère un orifice de diamètre correspondant. Cet orifice assure par son trou central la mise en communication des atmosphères ou environnements gazeux de deux éléments ou compartiments successifs et, par les propriétés hydrophobes du matériau plastique utilisé, en particulier le polytétrafluoroéthylène, empêche la présence d'un film continu d'électrolyte entre les deux éléments.

En variante, on peut coller sur la cloison de part et d'autre du trou un disque par exemple de polytétrafluoroéthylène ou autre matériau avantageusement hydrophobe comme indiqué ci-dessus, comportant un trou central d'un diamètre égal ou légèrement supérieur à celui de l'orifice existant dans la cloison. Il faut naturellement que le polytétrafluoroéthylène adhère fortement à la cloison ; pour ce faire, on utilise une colle stable dans les conditions de fonctionnement de la batterie, telle qu'une résine époxy.

En variante encore, on peut obturer le trou central, réalisé par exemple comme précédemment, à l'aide d'une pastille poreuse ou semi-perméable, par exemple en polytétrafluoroéthylène microporeux, collée elle aussi.

Autrement dit, le ou les orifices de communication traversant la cloison sont donc constitués d'un trou et, disposée autour du trou, d'une surépaisseur percée de part en part, rapportée sur chaque côté de la cloison, ayant une forme quelconque, par exemple annulaire ou carrée. Le trou traversant la cloison d'une part et les deux trous traversant les deux surépaisseurs en prolongement d'autre part, peuvent avoir le même diamètre, ou bien de préférence le plus petit diamètre est celui du trou traversant la cloison proprement dite.

Avantageusement, la cloison comprend également d'autres perforations situées sur son pourtour, lesquelles vont servir d'autant de points d'ancrage pour la structure isolante qui maintiendra en place les cloisons successives.

Dans cette variante, la cloison conductrice présente des perforations sur les marges constituant la bordure, perforations qui se rempliront de polymère lors du moulage ou du surmoulage de la structure isolante et seront donc noyées dans celle-ci. De cette façon, on observe un meilleur accrochage de la structure isolante polymère sur la cloison et on évite tout risque de décollement.

Le diamètre et l'espacement des perforations est calculable en fonction de la pression pouvant exister dans l'élément, de l'épaisseur de la cloison et de l'adhérence du polymère sur le matériau constitutif de la cloison. A titre
5 indicatif, ces perforations peuvent être situées à une distance comprise entre 2 et 6 mm de chaque bord de la cloison, espacées régulièrement de 10 à 60 mm. Leur diamètre est par exemple compris entre 2 et 4 mm.

La présente invention sera mieux comprise en
10 référence aux détails d'exécution et aux exemples qui suivent, ainsi qu'au dessins annexés, donnés tous à titre non limitatifs. Dans ces dessins :

- les figures 2 sont une vue en coupe (2a) d'un accumulateur selon l'invention, respectivement une vue
15 frontale (2b) d'un collecteur du même accumulateur, les figures comparatives 1, étant des vues correspondantes (1a) et (1b) pour des accumulateurs traditionnels ;

- la figure 3 est l'illustration schématique d'une étape d'un procédé de fabrication selon l'invention, au
20 niveau de l'empâtage des électrodes bipolaires ;

- la figure 4 est une vue en coupe d'une autre variante de montage de l'accumulateur selon l'invention.

- la figure 5 est une vue schématique d'ensemble, en coupe, d'une batterie d'accumulateurs selon l'invention ;

25 - la figure 6 représente, toujours en coupe et en détail, une forme de réalisation de l'orifice perçant la cloison conductrice de l'électrode bipolaire ;

- la figure 7 correspond à la figure 6, dans une autre forme de réalisation ;

30 - la figure 8 correspond à la figure 6, dans une autre forme de réalisation encore ;

- la figure 9 représente, aussi en coupe, une perforation de la cloison conductrice, prise dans la structure isolante ; et

35 - la figure 10 correspond à la figure 9 et représente, en plan, une cloison conductrice comprenant les

perforations d'ancrage disposées sur le pourtour, avant réalisation des orifices de communication et garnissage par les matières actives constituant l'électrode positive ou négative.

5 Sur les figures 2, on a représenté trois unités d'un accumulateur selon l'invention comprenant des électrodes négatives 10 et des électrodes positives 20 (voir aussi figures 1) séparées alternativement par des collecteurs bipolaires 30 et des séparateurs 40. Les électrodes ont des structures tridimensionnelles. Les électrodes négatives sont en mousse de Ni empâtée avec CdO comme matière active, tandis que les électrodes positives 20 sont en mousse ou feutre de Ni empâtée avec Ni(OH)_2 . Les collecteurs bipolaires 20 sont des feuillards en nickel ou acier nickelé sur lesquels sont
10 structures tridimensionnelles remplies de
15 matières actives.

Les séparateurs 40, par exemple en non tissé comme cela est bien connu, séparent les électrodes négatives des électrodes positives. La structure extérieure est
20 représentés par 45.

La fabrication de l'électrode bipolaire peut être effectuée suivant un des procédés décrits ci-après.

Dans un premier procédé selon l'invention, les faces du collecteur bipolaire (feuille d'acier nickelé) sont,
25 dans une première opération, revêtues par pulvérisation d'une fine couche d'oxyde de nickel dispersée dans une solution aqueuse de méthylcellulose, à raison par exemple de 30 g/dm^3 environ (solution aqueuse contenant entre 1 et 10 % de méthylcellulose, par exemple 3%). La masse déposée, exprimée
30 en masse de nickel métal est de l'ordre de 10 à 100 g/m^2 .

La couche ainsi réalisée doit avoir, après évaporation de l'eau, une masse surfacique inférieure de préférence à $0,015 \text{ g/cm}^2$. Après cette pulvérisation, et avant tout séchage, les mousses de nickel précitées sont plaquées

sur le collecteur bipolaire, puis toujours maintenues, séchées et soumises à une opération de pyrolyse par chauffage dans l'air entre 500 et 700°C pour une durée comprise entre 1 et 10 minutes.

5 L'ensemble peut être ensuite chauffé entre 900 et 1300 °C, par exemple entre 1000 et 1100°C pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes en atmosphère réductrice (par exemple azote-hydrogène provenant du craquage de NH_3).

10 A l'issue de ce traitement thermique, chaque mousse adhère bien à la feuille constituant le collecteur bipolaire, par soudage des mousses à la feuille nickelée.

15 Un autre procédé selon l'invention peut être adopté pour la liaison entre les collecteurs tridimensionnels et le collecteur bipolaire consistant à souder par points des feutres ou mousses allégés sur le collecteur bipolaire, Dans ces cas, on fera en sorte que les points de soudure soient disposés d'une manière homogène sur toute la surface et que la surface neutralisée par la compression due à la soudure ne dépasse pas 5 % de la surface apparente du collecteur.

20 La production en continu de telles électrodes bipolaires peut être conduite en adoptant par exemple la procédure décrite ci-après, qui permet de réaliser au mieux les opérations ultérieures consistant à rendre étanche chaque électrode bipolaire. En effet, l'étanchéité à l'électrolyte
25 entre deux éléments consécutifs sera obtenue, soit par serrage d'un joint sur le pourtour de chaque face de chaque électrode bipolaire, soit par le surmoulage d'une gaine d'un polymère stable dans l'électrolyte alcalin concentré, par exemple la potasse concentrée, sur le pourtour de chaque
30 électrode.

Dans les deux cas, cette opération implique que les deux marges des électrodes bipolaires, sur une largeur de l'ordre de 3 à 15 mm, par exemple 5 mm, soient dépourvues de matière active et aussi compactes que possible. A cette fin,

dans un procédé de production en continu, trois variantes sont possibles :

5 - la première consiste à ce que la largeur des mousses plaquées sur la paroi bipolaire soit inférieure à la largeur de cette dernière, définissant ainsi deux bandes latérales non couvertes par la mousse. De plus, à l'issue du traitement thermique, on procède à l'écrasement transversal par presse de l'ensemble de la feuille bipolaire et des deux mousses qui y sont soudées sur une largeur égale à celles des
10 marges laissées latéralement ; l'espacement entre ces bandes d'écrasement dépend de la dimension choisie pour les électrodes.

15 - une deuxième variante consiste à ne pas laisser initialement de marges latérales et à réaliser celles-ci par écrasement continu entre deux disques à l'issue du traitement thermique, l'écrasement des marges transversales étant effectué comme décrit précédemment.

20 - une troisième variante consiste à plaquer sur le collecteur des mousses ou feutres prédécoupés en laissant une marge non couverte sur tout leur pourtour.

L'incorporation des matières actives dans les deux collecteurs mousses peut s'effectuer par empâtage avec un mélange relativement fluide des matières actives, de telle façon que la pénétration de la pâte dans chaque mousse soit
25 complète sans écrasement excessif des mousses.

Dans une deuxième séquence, les matières empâtées ayant été introduites, on effectue un séchage partiel des pâtes incorporées, puis une compression des deux mousses empâtées et éventuellement un séchage complémentaire. Pour
30 des accumulateurs Ni-Cd, les forces de compression utilisées sont de préférence comprises entre 1000 et 2500 kg/cm², et entre 2000 et 4000 kg/cm² pour des accumulateurs Ni-Hydrures.

Ces opérations d'empâtage de l'électrode bipolaire pourront avantageusement être réalisées
35 simultanément pour les deux polarités par des rouleaux et

laminoirs, agissant de part et d'autre du collecteur central, comme illustré sur la figure 3.

5 Une feuille en nickel ou en acier nickelé 35 sur chaque face de laquelle a été préalablement plaquée une structure tridimensionnelle en mousse ou feutre de Ni selon les cas, passe à travers une double trémie d'une alimentation en matières actives, soit CdO du côté destiné à devenir l'électrode négative, respectivement Ni(OH)_2 du côté destiné à devenir l'électrode positive. Les matières actives, qui se
10 présentent sous forme de pâte, remplissent les structures tridimensionnelles d'autant plus facilement qu'elles y sont forcées par une première série de rouleaux 60. A la sortie de ceux-ci se trouve un poste de séchage 70, puis l'électrode bipolaire ainsi constituée est mise dans sa forme définitive
15 par compression à travers une deuxième série de rouleaux 80.

Une autre variante de réalisation consiste à utiliser comme collecteur tridimensionnel pour l'électrode positive un feutre de nickel. Dans ces conditions on remplit ce feutre par des moyens mécaniques soit encore par
20 imprégnation électrochimique. Dans ce dernier cas, cette opération s'effectuant sur le feutre fixé à la paroi bipolaire, il convient d'éviter que l'imprégnation électrochimique affecte la support tridimensionnel de la négative. A cette fin, on procède à un masquage temporaire de
25 la partie négative de l'électrode bipolaire durant la phase d'imprégnation. Cette opération de masquage peut être accomplie en continu en se servant des marges latérales du collecteur pour réaliser l'étanchéité à l'électrolyte d'une face par rapport à l'autre.

30 On notera enfin que le dimensionnement de la batterie, soit notamment la définition du nombre d'éléments devant constituer un bloc et les dimensions des électrodes devra être déterminé compte-tenu des conditions d'échange thermique (évacuation des calories dans les éléments
35 centraux). Du point de vue gestion thermique, le refroidissement de la batterie pourra s'effectuer, soit à

partir des deux grandes faces externes, soit aussi par les surfaces d'échanges que pourront constituer les collecteurs bipolaires, lorsqu'il est prévu leur dépassement par rapport à la ligne d'étanchéité du bloc. Dans ce cas, illustré à la figure 4, on ménage entre les éléments en polymère P assurant l'isolation électrique et constituant l'enveloppe externe du bloc, et les éléments en polymère P' identique ou différent assurant l'étanchéité entre les éléments, des canaux C, propres à la circulation d'un fluide de refroidissement. Sur cette figure, seules deux unités sont représentées, mais les chiffres de référence correspondent à ceux de la figure 2.

Comme on le voit maintenant sur la figure 5, la batterie d'accumulateurs 51 comprend des électrodes disposées parallèlement les unes aux autres, avec deux plaques d'extrémités 52 fermant la batterie de chaque côté. Une des plaques d'extrémités porte une électrode positive, tandis que l'autre porte une électrode négative. La batterie est fermée par une enveloppe polymère qui maintient aussi les électrodes en place, où on distingue une partie supérieure faisant office de couvercle 53 et une partie inférieure faisant office de fond 54.

Les autres électrodes, bipolaires, sont constituées d'une cloison conductrice 55 et, sur chaque face, d'une électrode positive 56 d'un côté et une électrode négative 57 de l'autre. L'électrode positive 56 contient par exemple des hydroxydes de nickel comme matières actives, et l'électrode négative de l'oxyde de cadmium comme matières actives par exemple.

En 58, on a représenté la partie de la cloison libre de matières actives, dans laquelle est schématiquement représenté un orifice 59 faisant communiquer l'environnement gazeux 60 des éléments ou compartiments consécutifs et, par récurrence, mettant en communication la totalité de l'intérieur de la batterie 51. Chaque cloison 55, qui fait office de collecteur des charges électriques, comprend aussi une partie 61 prise dans la structure en polymère 53, 54,

servant à l'isolement et au maintien. En outre, on a tracé schématiquement un jeu de deux valves de sécurité 62, sur chaque plaque d'extrémité 52.

5 Dans la figure 6, l'orifice de communication 59 a été réalisé en perçant d'abord la cloison 55 d'un trou 101 de sertissage pour une pièce de plastique hydrophobe 102 ayant un diamètre légèrement supérieur et initialement cylindrique. Cette pièce, si elle n'était pas déjà percée d'un trou central 103, d'un diamètre nettement plus petit, l'est une
10 fois sertie, puis on l'écrase pour lui conférer par exemple la forme arrondie montrée sur la figure.

Sur la figure 7, l'orifice de communication est constitué du trou 111 percé dans la cloison 55 et des deux trous 114 dans le prolongement, ces derniers d'un diamètre
15 supérieur et traversant chacun une rondelle 112 collée sur la cloison 55 de chaque côté.

Comme on le voit sur la figure 8, le trou 121 perçant la cloison 55 est obturé par deux membranes microporeuses 122 qui sont en l'occurrence collées sur deux
20 rondelles 125 percées, analogues aux rondelles 112 de la figure 7 et qui sont elles-mêmes collées sur la cloison autour du trou 121.

Dans les figures 9 et 10, on a représenté une cloison avant garnissage par les matières actives faisant
25 électrodes et avant percement des orifices de communication. Cette cloison 55 comprend tout autour, en bordure, une série de perforations 201, qui vont venir se remplir de matières lors de la réalisation de la structure isolante, comme on le comprend aisément de la figure 9. Ainsi sera assuré un bon
30 ancrage des cloisons conductrices dans la structure isolante.

Ce mode d'exécution particulier peut être appliqué à tous les types d'accumulateurs, mais on aura vite saisi qu'elle trouve un intérêt tout particulier dans la

construction d'accumulateurs étanches, où les problèmes de pression interne peuvent vite devenir cruciaux.

Exemples 1 / Exemples comparatifs

5 En suivant la méthode générale précédemment décrite, on réalise des électrodes bipolaires Ni-Cd ayant une surface de 1 dm^2 .

10 Les mousses utilisées ont une masse surfacique de 1 g/dm^2 et le collecteur bipolaire est une feuille d'acier nickelé, ayant une masse surfacique de $4,5 \text{ g/dm}^2$. Il en résulte que l'ensemble des collecteurs, hors marges, a une masse de $6,5 \text{ g/dm}^2 + 1 \text{ g/dm}^2$ (Ni de liaison), soit $7,5 \text{ g/dm}^2$, à comparer aux électrodes monopolaires réalisées avec des mousses de nickel de 6 g/dm^2 soit, pour deux électrodes hors
15 têtes de plaques, une masse totale de 12 g/dm^2 .

On constate ainsi que, pour la partie active d'un accumulateur Ni-Cd, le gain massique issu de l'emploi d'électrodes bipolaires est de 37 % sur les collecteurs.

20 Après compression, cette électrode bipolaire, dont la capacité surfacique est de 38 mAh/cm^2 pour la positive et de 57 mAh/cm^2 pour la négative, a une épaisseur totale de 1,85 mm. En considérant l'emploi d'un séparateur ayant, après montage, une épaisseur maximale de 0,25 mm, on constate que l'épaisseur d'un élément est donc de 2,1 mm pour
25 une capacité utile de 38 mAh/cm^2 soit :

$$\frac{38 \cdot 10^{-3} \text{ Ah}}{0,21 \text{ cm}^2} = 180 \text{ Ah/dm}^3$$

30 Comme par ailleurs, le rendement sur la matière active de l'électrode positive est voisin de 1 et de 0,88 pour la négative, il en résulte que la masse du coeur de l'accumulateur est dans ce cas de $0,46 \text{ g/cm}^2$ soit environ 83 Ah/kg à comparer aux caractéristiques du coeur des montages Ni-Cd effectués d'une façon conventionnelle avec des

électrodes mousses de 600 g/m^2 soit environ 72 Ah/kg , valeur correspondant à des réalisations jugées déjà très performantes. Le gain de masse sur le coeur de l'accumulateur est de l'ordre de 15 %.

5 De plus, pour des électrodes de grande dimension (par exemple 5 dm^2), on peut montrer qu'aux gains précités s'ajoute une réduction de masse due à ce que la masse des têtes de plaques et des connexions entre deux éléments pour une collecte traditionnelle est nettement supérieure à la
10 masse représentée par la marge d'étanchéité des collecteurs bipolaires et des plaques extrêmes de la batterie.

Il en résulte en définitive, un gain de masse sur l'ensemble de la batterie compris entre 10 et 15 % ce qui permet l'obtention, pour des batteries Ni-Cd d'une énergie
15 massique voisine de 70 Ah/kg , pour au moins 20 éléments mis en série, valeur dépendant du nombre d'éléments constituant la batterie.

De telles caractéristiques, associées à des propriétés volumiques également très supérieures à celles des
20 batteries à collecte traditionnelle, rendent ces accumulateurs particulièrement performants pour, par exemple, les applications spatiales ou de traction pour les véhicules électriques.

25 Exemples 2 / Exemples comparatifs

En suivant la méthode précédemment décrite, on réalise des électrodes bipolaires Ni-hydrures ayant une surface de 1 dm^2 , en l'occurrence des électrodes bipolaires où l'alliage hydrurable est $\text{LaNi}_{3,55}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,75}$.

30 Dans ces exemples 2 aussi, les mousses utilisées ont une masse surfacique de 1 g/dm^2 et le collecteur bipolaire est une feuille d'acier nickelé, ayant une masse surfacique de $4,5 \text{ g/dm}^2$. Il en résulte que l'ensemble des

collecteurs, hors marges, a une masse de $6,5 \text{ g/dm}^2 + 1 \text{ g/dm}^2$ (Ni de liaison), soit $7,5 \text{ g/dm}^2$, à comparer aux électrodes monopolaires réalisées avec des mousses de nickel de 6 g/dm^2 soit, pour deux électrodes hors têtes de plaques, une masse totale de 12 g/dm^2 .

On constate aussi que, pour la partie active d'un accumulateur Ni-hydrures, le gain massique issu de l'emploi d'électrodes bipolaires est de 37 % sur les collecteurs.

Après compression, cette électrode bipolaire, dont la capacité surfacique est de 38 mAh/cm^2 pour la positive et de 57 mAh/cm^2 pour la négative, a une épaisseur totale de 1,55 mm. En considérant l'emploi d'un séparateur ayant, après montage, une épaisseur maximale de 0,25 mm, on constate que l'épaisseur d'un élément est donc de 1,8 mm pour une capacité utile de 38 mAh/cm^2 soit

$$\frac{38 \cdot 10^{-3} \text{ Ah}}{0,18 \text{ cm}^2} = 210 \text{ Ah/dm}^3$$

Comme par ailleurs, le rendement sur la matière active de l'électrode positive est voisin de 1 et de 0,80 pour la négative, il en résulte que la masse du coeur de l'accumulateur est dans ce cas de $0,49 \text{ g/cm}^2$ soit environ 78 Ah/kg à comparer aux caractéristiques du coeur des montages Ni-hydrures effectués d'une façon conventionnelle avec des électrodes mousses de 600 g/m^2 soit environ 68 Ah/kg, valeur correspondant à des réalisations jugées déjà très performantes. Le gain de masse sur le coeur de l'accumulateur est de l'ordre de 15 %.

De même, pour des électrodes de grande dimension, une réduction de masse s'ajoute aux gains précités, due à ce que la masse des têtes de plaques et des connexions entre deux éléments pour une collecte traditionnelle est nettement supérieure à la masse représentée par la marge d'étanchéité des collecteurs bipolaires et des plaques extrêmes de la batterie.

5 Il en résulte au final, un gain de masse sur l'ensemble de la batterie compris entre 10 et 15 % ce qui permet l'obtention, pour des batteries Ni-hydrures d'une énergie massique voisine de 66 Ah/kg, pour au moins 20 éléments mis en série, valeur dépendant du nombre d'éléments constituant la batterie.

10 Là aussi, de telles caractéristiques, associées à des propriétés volumiques également très supérieures à celles des batteries à collecte traditionnelle, rendent ces accumulateurs particulièrement performants pour, par exemple, les applications spatiales ou de traction pour les véhicules électriques.

REVENDICATIONS

1. Accumulateur alcalin, notamment accumulateur nickel-cadmium ou nickel-hydrures, caractérisé en ce que la mise en série des éléments est assurée par un collecteur bipolaire sur chaque face duquel est plaquée une structure tridimensionnelle en mousse ou feutre de nickel assurant la collecte des charges et la rétention des matières actives qui la remplissent.
2. Accumulateur alcalin selon la revendication 1, caractérisé en ce que le collecteur bipolaire métallique comprend une feuille (30) en nickel ou en acier nickelé dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 200 micromètres.
3. Accumulateur alcalin selon la revendication 1, caractérisé en ce que les structures tridimensionnelles sont des mousses de nickel qui ont, avant leur remplissage par les matières actives, une épaisseur comprise entre 0,5 et 5 mm, leur masse surfacique étant comprise entre 20 et 300 g/m².
4. Accumulateur alcalin selon la revendication 3, caractérisé en ce que la structure tridimensionnelle de l'électrode positive (20) est un feutre de nickel ayant une masse surfacique comprise entre 20 et 300 g/m².
5. Accumulateur alcalin selon la revendication 1, caractérisé en ce que les marges des collecteurs bipolaires sont libres de matières actives, ces marges libres servant à l'étanchéité entre les éléments de l'accumulateur.
6. Accumulateur alcalin selon la revendication 1, caractérisé en ce que les collecteurs bipolaires ont une largeur et éventuellement une longueur supérieure de 5 à 15 mm au bord des éléments d'étanchéité de façon à ménager des canaux (C) facilitant le refroidissement par échange thermique sur les parois métalliques des collecteurs bipolaires.

7. Accumulateur alcalin selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une cloison conductrice (55) percée, sur une partie (58) libre de matières actives, d'au moins un orifice (59) permettant la mise en communication par l'environnement gazeux des éléments assemblés en série, cet orifice (59) ne permettant pas le passage éventuel de l'électrolyte d'un élément dans l'autre.
8. Accumulateur alcalin selon la revendication 7, caractérisé en ce que les orifices (59) sont au nombre de un à quatre.
9. Accumulateur alcalin selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le diamètre des orifices (59) est compris entre 0,1 et 0,5 mm.
10. Accumulateur alcalin selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le ou les orifices (59) de communication traversant la cloison (55) sont constitués d'un trou (103) et, disposée autour du trou, d'une surépaisseur (102) percée de part en part, rapportée sur chaque côté de la cloison (55).
11. Accumulateur alcalin selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le trou traversant la cloison (55) d'une part et les deux trous traversant les deux surépaisseurs (102) en prolongement d'autre part, ont le même diamètre.
12. Accumulateur alcalin selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le trou (111) traversant la cloison (55) est d'un diamètre plus petit que les deux trous (114) traversant en prolongement les surépaisseurs (112).
13. Accumulateur alcalin selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la cloison comprend (55) sur son pourtour des perforations (201) qui sont noyées dans la structure isolante (53,54) maintenant en place les cloisons (55) successives.

14. Batterie d'accumulateurs, caractérisée en ce qu'elle comprend des électrodes bipolaires selon l'une des revendications 1 à 13 et une ou plusieurs valves de sécurité (62), ces valves étant placées sur les plaques d'extrémités (52) qui ferment la batterie.

15. Procédé de fabrication d'un accumulateur alcalin selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que le placage des mousses ou feutres sur le collecteur bipolaire est réalisée en pulvérisant, sur chaque face du collecteur bipolaire, une couche constituée d'une dispersion d'oxyde de nickel dans une solution aqueuse contenant de la méthylcellulose, puis en procédant successivement au plaquage sur chaque face du collecteur bipolaire de la mousse ou du feutre de nickel, éventuellement à la pyrolyse en atmosphère oxydante du substrat organique constituant l'âme de la mousse ou du feutre et au maintien entre 900 et 1300°C en atmosphère réductrice.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le placage est effectuée par soudure par points des mousses ou feutres sur le collecteur bipolaire.

17. Procédé de fabrication d'un accumulateur alcalin selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que le remplissage des mousses ou feutres par les matières actives est réalisé par empâtage d'une pâte fluide contenant majoritairement le composé électriquement actif, hydroxyde de nickel pour la face positive du collecteur et oxyde de cadmium pour la face négative.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'empâtage est réalisé simultanément ou successivement sur les deux faces du collecteur par des rouleaux qui assurent le remplissage complet des mousses ou des feutres, puis, après séchage, la compression des mousses ou des feutres remplis des matières actives.

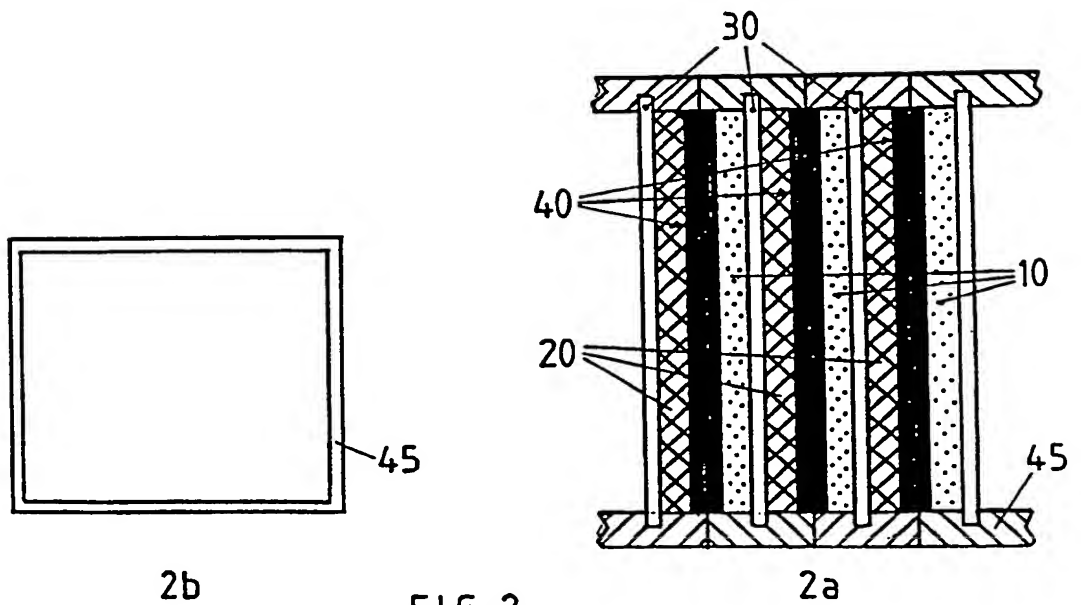
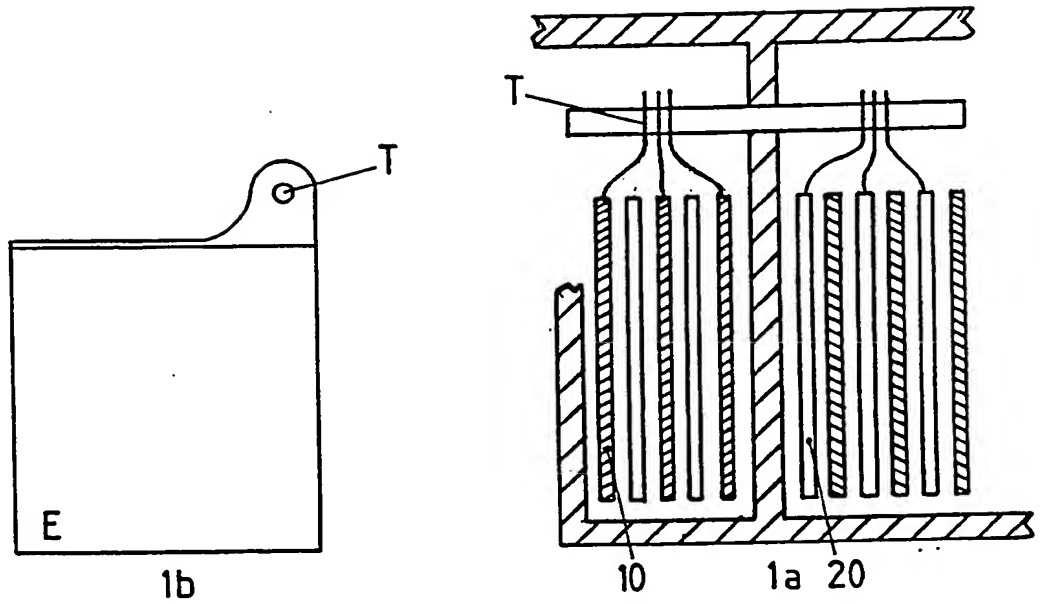
19. Procédé de fabrication d'un accumulateur alcalin selon la revendication 1, 4 ou 7, caractérisé en ce que le remplissage en matière active du feutre utilisé comme structure tridimensionnelle pour l'électrode positive est effectué par imprégnation électrochimique en préservant de cette imprégnation la partie négative de l'électrode bipolaire.

20. Procédé de fabrication d'un accumulateur alcalin selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on perce dans la cloison conductrice (55) des électrodes au moins un trou (101) dans lequel on sertit un cylindre (102) en matériau avantageusement hydrophobe, puis qu'on perce le centre du cylindre d'un trou (103) dans lequel on passe un fil, qu'on écrase le cylindre (102) serti sur ses deux faces en préservant sa partie centrale et qu'enfin on retire le fil.

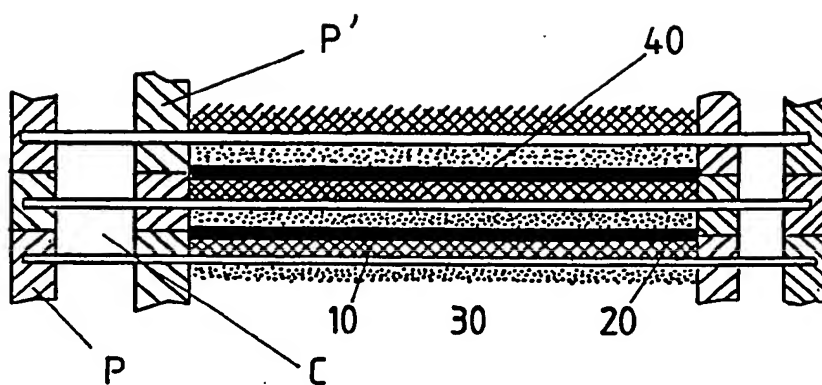
21. Procédé de fabrication d'un accumulateur alcalin selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on perce au moins un trou (111) dans la cloison conductrice (55) des électrodes, qu'on colle sur la cloison (55) de part et d'autre du trou (111) un disque (112) comportant un trou central (114) d'un diamètre égal ou légèrement supérieur à celui du trou (111) traversant la cloison.

22. Procédé de fabrication d'un accumulateur alcalin selon la revendications 21, caractérisé en ce qu'on obture le trou en y collant de part et d'autre une pastille poreuse ou semi-perméable.

1/5



3/5

FIG 4

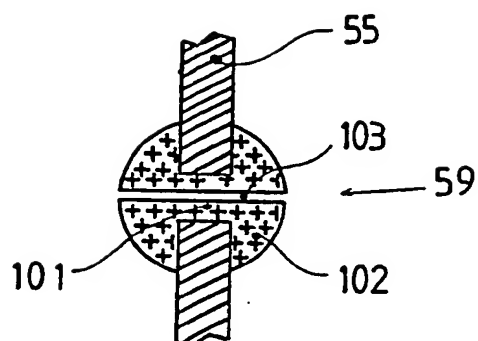


FIG 6

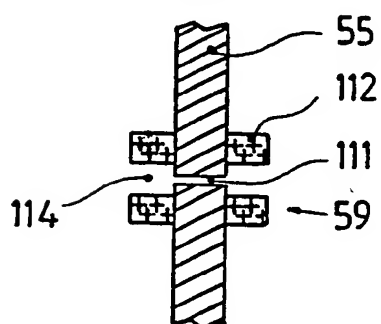


FIG 7

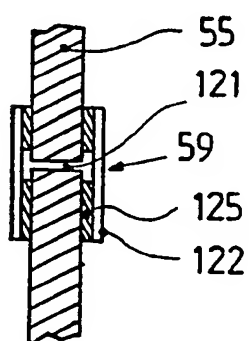
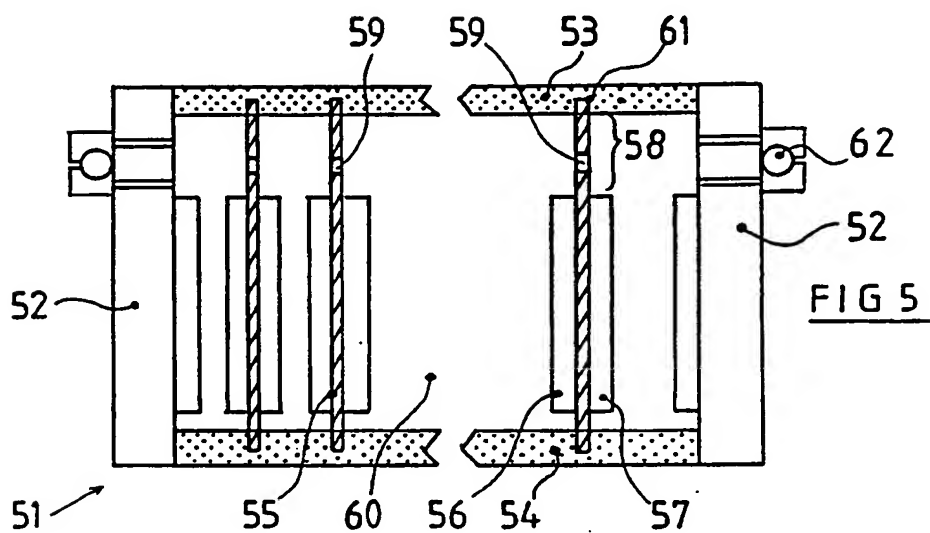
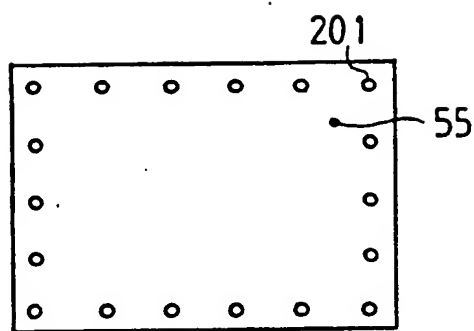
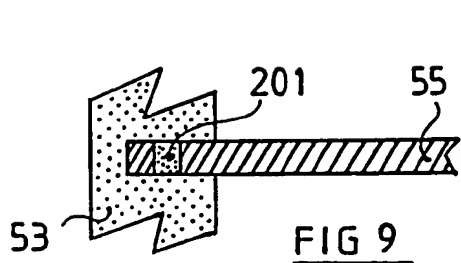


FIG 8

5/5





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : H01M 10/28, 4/24, 4/80, 2/12	A3	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/22936 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1992 (23.12.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00528 (22) Date de dépôt international: 12 juin 1992 (12.06.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/07491 13 juin 1991 (13.06.91) FR 92/03927 26 mars 1992 (26.03.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SORAPEC S.A. [FR/FR]; 192, rue Carnot, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : BRONOEL, Guy [FR/FR]; 13, rue Jean-de-la-Bruyère, F-78000 Versailles (FR). BUGNET, Bernard [FR/FR]; 40, rue des Cheminets, Prègnin, F-01630 Saint-Genis-Pouilly (FR). BESSE, Serge [FR/FR]; 13, rue Gagnée, F-94200 Ivry-sur-Seine (FR). TASSIN, Noëlle [FR/FR]; 1, rue Beau-séjour, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).		(74) Mandataire: MOINAS, Michel; Cabinet Michel Moinas, 13, chemin du Levant, F-01210 Ferney-Voltaire (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), BG, CA, CH (brevet européen), CS, DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), RU, SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 24 juin 1993 (24.06.93)
(54) Title: ALKALINE ACCUMULATOR WITH BIPOLAR ELECTRODES AND METHOD OF FABRICATION (54) Titre: ACCUMULATEUR ALCALIN A ELECTRODES BIPOLAIRES ET PROCEDES DE FABRICATION (57) Abstract <p>Setting the alkaline accumulator elements, particularly of the nickel-cadmium type or of the nickel-hydrides type, in series, is achieved by means of a bipolar collector, a metal strip of nickel or nickelated steel. The negative (10), positive (20) electrodes are obtained respectively by plating on each face of the strip (30) a bidimensional structure of foam or felt of nickel, and by filling them with active materials. The tridimensional structure provides both for the collection of charges and the retention of active materials.</p> (57) Abrégé <p>La mise en série des éléments de l'accumulateur alcalin, en particulier du type nickel-cadmium ou nickel-hydrures est assurée par un collecteur bipolaire, un feuillard (30) de nickel ou d'acier nickelé. Les électrodes, négatives (10), positives (20) respectivement, sont réalisées en plaquant sur chaque face du feuillard (30) une structure tridimensionnelle en mousse ou feutre de nickel, puis en remplissant celles-ci des matières actives. La structure tridimensionnelle assure à la fois la collecte des charges et la rétention des matières actives.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MI	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR92/00528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁵ : H01M 10/28; H01M 4/24; H01M 4/80; H01M 2/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁵ : H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 3739735 (FABER PETER) 8 June 1989	1,2,4,5, 14,15-19
Y	see column 1, line 66 - column 3, line 65	3,6, 7-11,13, 21,22
Y	US, A, 4687553 (FRANK SOLOMON) 18 August 1987 see column 2, line 35 - line 45 see column 3, line 60 - column 8, line 20	3
Y	DE, A, 3916050 (SCHÖLL GUNTER) 29 November 1990 * whole*	6
A	DE, A, 2907262 (DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCHAFT) 4 September 1980 see page 9, paragraph 2 - page 11, paragraph 2 ./.	1,3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 May 1993 (04.05.93)

Date of mailing of the international search report

27 May 1993 (27.05.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR92/00528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0384945 (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO.) 5 September 1990 * abstract * see page 4, line 20 - page 5, line 30 ---	1,3
A	EP, A, 0032291 (YARDNEY ELECTRIC CORP.) 22 July 1981 * abstract * see page 7; example 1 ---	1,15
A	PROCEEDINGS OF THE 34TH INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM, 25-28 June 1990 CHERRY HILL, NEW JERSEY pages 235 - 238 D. I. BRITTON 'ELECTROCHEMICAL IMPREGNATION AND CYCLE LIFE OF LIGHTWEIGHT NICKEL ELECTRODES FOR NICKEL-HYDROGEN CELLS' * whole * ---	1,4,19
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 114, No. 18, 6 May 1991, Columbus, Ohio, US; abstract No. 167864u, ' & JP, A, 90216766 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 August 1990' page 214; see abstract * whole * ---	1,4
A	& CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 114, No. 18, 6 May 1991, Columbus, Ohio, US; abstract No. 167864u, MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) ' & JP, A, 90216766' page 214 see abstract ---	1,4
Y	FR, A, 2304188 (OLLE LINDSTROM) 8 October 1976 see page 2, line 35 - page 3, line 24 see page 6, line 23 - page 12, line 7 see page 19, line 16 - page 21, line 37 see claims 1-5, 8, 15 ---	7-9
Y	DE, A, 2706310 (BASF A. G.) 17 August 1978 see page 7, line 1 - page 8, line 3 ---	21,22
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 11, No. 254 (E-533)(2701) 18 August 1987 & JP, A, 6264052 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO.) 20 March 1987 see abstract ---	10,11
	---	./.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR92/00528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4125680 (JOSEPH A. SHROPSHIRE) 14 November 1978 see column 6, line 50 - column 7, line 2	13
A	DE, A, 3907741 (SCHÖLL GUNTER) 20 September 1990 * whole *	6,7
A	US, A, 4267243 (ROBERT H. PARK) 12 May 1981 see column 5, line 27 - line 57 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR92/00528

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims : 1-6, 14-19
2. Claims : 7-13, 20-22

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☒

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9200528
SA 60379

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 04/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3739735	08-06-89	None	
US-A-4687553	18-08-87	None	
DE-A-3916050	29-11-90	None	
DE-A-2907262	04-09-80	None	
EP-A-0384945	05-09-90	JP-A- 2227966 US-A- 4994334	11-09-90 19-02-91
EP-A-0032291	22-07-81	CA-A- 1164527 JP-A- 56103868	27-03-84 19-08-81
FR-A-2304188	08-10-76	SE-B- 390088 DE-A,B,C 2610863 GB-A- 1532712 JP-A- 51115629 NL-A- 7602615 SE-A- 7502860 US-A- 4008099	29-11-76 23-09-76 22-11-78 12-10-76 16-09-76 15-09-76 15-02-77
DE-A-2706310	17-08-78	None	
US-A-4125680	14-11-78	US-A- 4164068	14-08-79
DE-A-3907741	20-09-90	None	
US-A-4267243	12-05-81	JP-A- 56147373	16-11-81

EP0701M P07M

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00528

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ?

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 H01M10/28;

H01M4/24;

H01M4/80;

H01M2/12

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée⁸

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰

Catégorie *	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹¹ des passages pertinents ¹²	No. des revendications visées ¹⁴
X	DE,A,3 739 735 (FABER PETER) 8 Juin 1989	1,2,4,5, 14,15-19
Y	voir colonne 1, ligne 66 - colonne 3, ligne 65	3,6, 7-11,13, 21,22
Y	US,A,4 687 553 (FRANK SOLOMON) 18 Août 1987 voir colonne 2, ligne 35 - ligne 45 voir colonne 3, ligne 60 - colonne 8, ligne 20	3
Y	DE,A,3 916 050 (SCHÖLL GÜNTER) 29 Novembre 1990 * EN ENTIER*	6
	--- -/-	

¹⁰ Catégories spéciales de documents cités:¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent¹² "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date¹³ "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)¹⁴ "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens¹⁵ "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée¹⁶ "T" document antérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention¹⁷ "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive¹⁸ "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.¹⁹ "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 04 MAI 1993	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27.05.93
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé DE VOS L.A.

Formulaire PCT/ISA/210 (dernière édition) (Janvier 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁵ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	DE,A,2 907 262 (DEUTSCHE AUTOMOBILGESELLSCHAFT) 4 Septembre 1980 voir page 9, alinéa 2 - page 11, alinéa 2 ---	1,3
A	EP,A,0 384 945 (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO.) 5 Septembre 1990 *RESUME voir page 4, ligne 20 - page 5, ligne 30 ---	1,3
A	EP,A,0 032 291 (YARDNEY ELECTRIC CORP.) 22 Juillet 1981 RESUME voir page 7; exemple 1 ---	1,15
A	PROCEEDINGS OF THE 34TH INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM, 25-28 JUIN 1990 CHERRY HILL, NEW JERSEY pages 235 - 238 D.I. BRITTON 'ELECTROCHEMICAL IMPREGNATION AND CYCLE LIFE OF LIGHTWEIGHT NICKEL ELECTRODES FOR NICKEL-HYDROGEN CELLS' EN ENTIER ---	1,4,19
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6 Mai 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 167864u, '& JP,A,90216766 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 AOÛT 1990' page 214 ; voir abrégé *EN ENTIER*	1,4
A	& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 18, 6 Mai 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 167864u, MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) '& JP,A, 90216766' page 214 ; voir abrégé ---	1,4
Y	FR,A,2 304 188 (OLLE LINDSTROM) 8 Octobre 1976 voir page 2, ligne 35 - page 3, ligne 24 voir page 6, ligne 23 - page 12, ligne 7 voir page 19, ligne 16 - page 21, ligne 37 voir revendications 1-5, 8, 15 ---	7-9
Y	DE,A,2 706 310 (BASF A.G.) 17 Août 1978 voir page 7, ligne 1 - page 8, ligne 3 ---	21,22

-/--

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁴(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 254 (E-533)(2701) 18 Août 1987 & JP,A,62 64 052 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO.) 20 Mars 1987 voir abrégé ---	10,11
Y	US,A,4 125 680 (JOSEPH A. SHROPSHIRE) 14 Novembre 1978 voir colonne 6, ligne 50 - colonne 7, ligne 2 ---	13
A	DE,A,3 907 741 (SCHÖLL GUNTER) 20 Septembre 1990 *EN ENTIER* ---	6,7
A	US,A,4 267 243 (ROBERT H.PARK) 12 Mai 1981 voir colonne 5, ligne 27 - ligne 57 -----	7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR92/00528

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°s se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n°s se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n°s sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. Revendications: 1-6, 14-19.
2. Revendications: 7-13, 20-22.

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s:
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s:

Remarque quant à la réserve

- ☒ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200528
SA 60379

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04/05/93.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04/05/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-3739735	08-06-89	Aucun	
US-A-4687553	18-08-87	Aucun	
DE-A-3916050	29-11-90	Aucun	
DE-A-2907262	04-09-80	Aucun	
EP-A-0384945	05-09-90	JP-A- 2227966 US-A- 4994334	11-09-90 19-02-91
EP-A-0032291	22-07-81	CA-A- 1164527 JP-A- 56103868	27-03-84 19-08-81
FR-A-2304188	08-10-76	SE-B- 390088 DE-A,B,C 2610863 GB-A- 1532712 JP-A- 51115629 NL-A- 7602615 SE-A- 7502860 US-A- 4008099	29-11-76 23-09-76 22-11-78 12-10-76 16-09-76 15-09-76 15-02-77
DE-A-2706310	17-08-78	Aucun	
US-A-4125680	14-11-78	US-A- 4164068	14-08-79
DE-A-3907741	20-09-90	Aucun	
US-A-4267243	12-05-81	JP-A- 56147373	16-11-81

EPO FORM P0072

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/83

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.